PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-216243

(43)Date of publication of application: 25.09.1986

(51)Int.CI.

HO1M 4/58

H01M 4/06

(21)Application number: 60-056618

(71)Applicant:

MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing:

20.03.1985

(72)Inventor:

TAKAHASHI YUZURU

KAWAI YOSHIO

MORI AKIRA SAKURAI NAOTO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a very high energy density per unit mass of the positive electrode of a cell, and a high discharge voltage, and to keep it at a high constant value for a long time, by making the positive electrode with a composite of carbonaceous materials adhere and deposit onto a porous electro-conductive carrier.

CONSTITUTION: In an organic electrolyte cell consisting of a negative electrode composed of active material of light metals a separator impregnated with organic solvent solution of light metal salts and a positive electrode, the positive electrode is made with a composite of carbonaceous materials adhered and deposited on a porous electro- conductive carrier. There is no special restriction as to the carbonaceous materials to be used, and they are not necessarily pure, and so a carbonaceous material of which carbon content is higher than 90wt% and electro-conductivity is less than 106ùcm is practically used. By making the positive electrode with a composite of carbonaceous materials adhered and deposited on a porous electro-conductive carrier, a very high energy density per unit weight of the positive electrode and a high discharge voltage can be obtained, the high discharge voltage can be kept constant for a long time, and there is no problem concerning public nuisance and recovery of resource, and furthermore it is inexpensive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-216243

@Int_Cl_4

tra degle

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和61年(1986)9月25日

H 81 M 4/58 4/06 2117-5H 7239-5H

未請求 発明の数 1 (全7頁)

69発明の名称 電 池

> 超60-56618 ②特

> > 譲

晃

22出 昭60(1985) 3月20日 阋

79発明 者 高 橋 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟

研究所内

砂発 明 河 合 氀 生 新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟

研究所内

明 椞 砂発 者

新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟

研究所内

直 人 ⑦発 眀

新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟

研究所内

①出 願 三菱瓦斯化学株式会社 人

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

四代 理 弁理士 小堀 貞文

発明の名称

實池

2. 特許請求の範囲

軽金属を活物質とする負種、軽金属塩の有機 溶媒溶液を含浸させたセパレーターおよび正征 を使用した有機電解質電池において、正框が炭 素系物質を導電性多孔体に附着担終させた複合 体であるととを特徴とする電池。

3. 発明の辞細な説明

〔 強集上の利用分野 〕

本発明はいわゆる有機電解質電池に関するも のである。さらに詳しくは軽金属を負極活物質 とし、炭素系物質を導電性多孔体に附着担持さ せた複合体を正極としたすぐれた特性を有する 有機電解質電池に関する。

〔従来の技術〕

Ť.;

最近、LSIあるいは賭LSIに見られるよ りにエレクトロニクスの発展は目ざましく、各

種電子機器類の軽薄短小化が図られている。と れにともをつて、使用される電板、特にコードレ ス用機器類の電源としての電池の需要がますま す増加しており、より高電圧、より高エネルギ - 密度そしてより高い信頼性を有する電池の出 現が所望されつつある。

従来、高電圧かつ高エネルギー密度の電池と して知られているものに負極活物質としてリチ ウムを使用した各種のリチウム電池がある。代 表的なりチウム電池としては、正極活物質に二 酸化マンガン(MnO2)あるいはふつ化黒鉛を 使用したりチウム電池などがあり、これらは既 に市販されている。

しかしながら、二酸化マンガンーリチウム電 **池は高電圧を取得できるが、放電とともに電池** 電圧の急速な低下が見られ、長期にわたつて使 用する際、例えば現在広く普及している覚子ゥ オツチ、電卓あるいはマイグロコンピユーター 等のメモリパツクアツプ用として用いた場合に は使用の途中から作動電圧が不足になり易く信

観性が低いという欠点が指摘され、さらに二酸 化マンガンーリチウム電池の廃棄などについて 公害かよび資獻回収等の問題が懸念されている。 一方、ふつ化黒鉛ーリチウム電池は、二酸化マ ンガンーリチウム電池に比べ一定の放電電圧を 維持するという平坦性は改善されてはいるが不 十分であり、かつ放電電圧が低く、高負荷時の 放電特性が悪いなどの欠点を有している。二酸 化マンガン、ふつ化風鉛はともに電気伝導度が 小さく、電気伝導度を大きくするためにさらに 進電助剤が抵加されて正極剤が重くなるので、 とれによる正徳翔単位重量もたりのエネルギー 街度の低下がある。また二酸化マンガンを用い る場合には予め化学的を処理工程を必要とし、 またふつ化黒鉛においては、黒鉛等をふつ業化 する工程を必要とするため、いずれも高値な材 料となつてしまりなどの欠点がある。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は前記従来の各リチウム電池における
問題点に着目し、正極単位重量あたりのエネル

る電池である。

" R

本発明で使用される数素系物質には特に制限はなく、また純品である必要はなく、実用上、 数素含有率が90 wt% 以上、好ましくは95 wt% 以上であり、かつ短気伝導度が 10^{6} Ω cm 以下、好ましくは $10^{-4}\sim 10^{6}$ Ω cm の炭素系物質が使用される。

炭素系物質の代表例としてカーボンブラック および活性炭素などがある。実用上、前者が好 ましい。

ギー密度が非常に高く、放電電圧が高く、また 長期にわたつて高い一定放電電圧を維持するな どの電池性能にすぐれ、かつ、公舎上シ上び資 しのような有機を解腎を达り 額回収の問題はなく、安価なリチウム電池を提 供せんとするものである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明者らは、従来のリチウム電池に代表される有機電解質電池が有している諸欠点を解決すべく種々研究を重ねた結果、驚くべきことに軽金威を負極活物質とし、炭栗系物質を導電性多孔体に附着組持させた複合体を正極とした場合に、極めて高いエネルギー密度を有し、電池特性にも優れ、 そして安価でかつ簡単にリチウム電池が得られることを見い出し、本発明を完成するにいたつた。

すなわち、本発明は、軽金属を活物質とする 負極、軽金属塩の有機溶液溶液を含度させたセ パレーターかよび正極を使用した有機電解質電 油にかいて、正極が放棄系物質を導電性多孔体 に附着担持させた複合体であることを特徴とす

- 4 -

が、電脑特性がすぐれているととからケツチン プラツクが好ましく、一方、電池特性は従来品 程度ではあるが比較的安価であることからアセ チレンプラツク、ファーネスプラツクも好まし い。これらのカーポンプラツクは一種類または 二種類以上混合して用いるとともできる。とれ らのカーポンプラツクは粉状、粒状、塊状のい ずれても使用できるが、とれらのうち好ましく は粉状、粒状が使用される。また、カーポンプ ラツクとして、ほと球状のカーポンプラツク粒 子が集合して鎖状構造を形成した一次集合体、 との一次集合体が集合して形成された二次集合 体、との二次集合体がさらに集合して形成され た三次集合体のような高次集合体(二次集合体 以後の集合体 以下同様)を使用するととがで きる。とれらのクち一次集合体が好ましい。な か、三次高次祭合体はたとえば超音波処理など によつて集合を解除して一次集合体として使用 するととが好ましい。

超音波処理は、カーポンプラツクの高次集合

体を常法のように有機器媒などの分散性に分散 させた懸濁液に超音波を照射して行なわれる。 とのときの有機辞棋としては特に制限はないが、 たとえば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、 ハロゲン化物、エステル、ケトン、ラクトン、 アルコールなどをあげることができるが低端点 の有機形態が好適に使用される。超音波処理の 条件は、カーポンプラツクがその高次集合体特 有の鎖状構造が破壊されるととなく一次集合体 を保持しうるような条件であれば特に制限はな tro カーポンプラツクの種類などによつて異り 一概に特定しえないが、通常はたとえば20。 □□□サイクル以上、好ましくは26.000 ~28,000サイクル程度の超音波によつて 通常は10~240分間、好ましくは30~1 20分間処理される。カーポンプラック停有の 鎖状構造が破壊されるまで超音波処理されたカ ーポンプラツクは一次集合体に比して質温度が 小さくなる。なお、カーポンプラツクの顔状構 造の有無は光学顕微鏡乃至は電子顕微鏡により

X., .

- 7 -

炭素系物質として、カーポンプラックおよび 活性炭素のほかに木炭、石炭、黒鉛およびコー クスなども使用することができる。

また、本発明に使用される導電性多孔体とし 世本を経験を観点という。 はは、たとなりでは、大きなないでは、大きなないでは、大きなないでは、大きなないでは、大きなないでは、大きないでは、大きないが、ないでは、大きないが、は、大きないが、は、大きないが、ないでは、大きないが、ないでは、大きないが、ないでは、大きないが、ないでは、大きないが、ないでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、はないのでは、大きないが、ないのでは、大きないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きないが、ないのでは、大きない。

導電性多孔体の重量は、用いられる炭素系物 質の重量の 1/10~10倍、好ましくは 1/5~ 確認するととができる。

また、これらのカーボンブラツクは、必要に 応じ使用に先立つて、たとえば加熱、洗浄など の物理的処理またはたとえば酸、アルカリなど による化学的処理によつて性質を改善してから、 使用することもできる。

カーボンブラツクの大きさには特に制限はないが、実用上、平均粒子径が10~5000名 程度、好ましくは200~2000名、または 比表面様(ケ素吸着法による一以下同様)か5 ~2000㎡/タ程度、好ましくは50~15

また、本角明に使用される活性炭素には特に制限はないが、たとえば実用上平均粒子径5~200μm、好ましくは20~100μm、または比表面積500μ/β以上、好ましくは比表面積500~4000π/βの大きさの活性炭素が使用される。また活性炭素は粉状、粒状あるいは破砕状のものから選ばれるが、粉状のものが好ましい。

-8-

5倍である。

また、導電性多孔体の厚さは、材質、所望される電池容量かよび電池の面積などによって異なり一級に特定されないが、実用上、通常は 0.0 5~50mm、好ましくは 0.05~20mm、特に好ましくは 0.1~5mm 程度とされる。

のうち、実用上(A) および(I)がそれぞれ好ましいが、とれらの方法に制限されるものではない。

本発明にかける正征以外の部材、たとえば負 極活物質である軽金属、軽金属塩の有機溶鉄溶 液かよびセパレーターなどは、従来の有機電解 質電池にかける部材と異なる処はない。

すなわち、負標活物質である軽金属には特化制限はないが、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、パリウムかよびアルミニウムなどが好適に使用されるが、就中、リチウムが最も好ましい。負種活物質である軽金属は被であればよく、実用上、通常は、たとえば軽金異符、軽金異板かよび軽金属級総の網などが使用され、その厚さは通常は1~5000mmとされる。

また、軽金属塩には特に創限はないが、代表 例としては、LiCe、LiCeO4、LiBF4、LiPF6、 LiAsF6、LiSbFe、NaCe⁴4、NaBF4、NaPF6、 NaSbF6、KCeO4、KBF4、KPF6、KSbF6、

-11-

法により予め特製しておくことが好ましい。な お溶液の軽金銭塩の濃度は突用上、通常は 0. 1~1.5モルブル程度とされる。

セパレータとしては、合成樹脂繊維製の不級がから、ガラス繊維製の不織布かよび線を放って、 がり で は、 ない の で が し に は、 ない が し に は、 ない が し に は い か と に が し で と が が あ い が と で い が あ い が と で い が か い が か い が か い が か い が か い か で で と ないが が い い で で と ないが が い い で で を ない か で 正 極 と り で に 必要 な で き で で か れ ば い し く は 0 。 1 ~ 2 mx 程 皮 と される。

本発明の電池において、従来のコイン型電池 などと同様に集電体を使用することができ、か つ好ましい。集電体は従来のコイン型電池で促 用されている集電体を使用しりる。すなわち、 電解液ならびに正極および負根活物質のそれぞ Mg(C804)2、 およびLiA8C84などを挙げることができる。 就中、リチウム金属塩が好ましい。 これらの金属塩は通常、単独で使用されるが、二種類以上混合して使用することができる。

-12-

れに対し電気化学的に不活性な導体が用いられる。たとえば、白金、金、パラジウム、ニッケル、ステンレス側などの金銭の板、格および側、格および酸化スズなどの酸化を複数を有するガラスをよびプラステック板、ならびに活性炭、グラファイト、アセチレンブラックをよび炭素機器等の炭素類を種々の形態一たとえば板、網、機布をよび不総布など一で使用することができる。正負両集覧体は互いに異なる材質でもよく、また互いに同じ材質でもよい。また、その厚さは0.001~10mm程度、好ましくは0.01~5mmとされる。

本発明のサナウム電池の構造は従来の有機電解質電池と同様であるが、その一例の原理的 造を第1 図に示す。すなわち、第1 図は本発明の電池をコイン型電池とした例の原理的構造を示すための断面図であつて、負種活物質1 の一面に負種集電体2 が圧着されてかり、また負種 および正極集電体5 が順次圧着されている。し かして、負種集配体2 および正種集制体5 は、 リード線6 および6 にそれぞれ接続されている。 なか、とのコイン型電池はテフロン(商品名) 製容器に収納されてその特性が測定された。 〔実施例〕

以下の実施例により本発明をさらに具体的に 説明する。

突施例:1

* **30**

無1 図において、負極活物質1 はリチウム金属 では「厚さ0。0 5 cm、 直径2。6 cm)、 负 を集 電体2 はステンレス製 彩板(厚さ0。1 cm、 直径2。6 cm)、セパレーター 3 はガラス 機能 製 不 緻 布 (厚さ0。0 2 cm、 直径2。6 cm)に、 立足2・6 cm)に、 立足2・6 cm)に、 立力一ポネートとエチレンカーポネートとの混合 神 説 に で は した プロピレンカーポネートとエチレンカーポネートとの混合 神 説 に な で り と か と 古 で さ せ た 物で り に 存 解した 過塩 未 厳 リチウムの 過度1 モル / 8)を含 浸 さ せ た 物で り と の 過度1 モル / 8)を含 浸 さ せ た 物で り と の 正 征 4 は 日 本 イー・シー (観 ケ ツチェンブ ク (平均 粒 子 径 3 0 0 A) 1 0 。5 即を ベンゼン5 配 に 分 散 さ せ た 懸 海液 を 導電性 多 孔体

との関係を示している。

この結果から、本角明のサチウム電池は明らかに正極単位重量もたりのエネルギー密度は市 販品の約2倍であり、また放電電圧の平坦性も 優れていることがわかる。

-15-

比較例 1

正極4としてケツチェンブラック 10%の 今を用いた他は実施例1と同様にして電池を作製した。この電池の初期開路電圧は2、92 V、4、7 KΩの定負荷放電時にかける放電電圧が2、0 V K低下するまでの平均開路電圧は2、36 V、圧極1 なるたりの放電容量は19。8 Ah/Tip、エネルギー密度は46、7 wh/Tipであった。

比較例 2

正極4として炭素繊維成形品(商品名:クレカペーパー Eー704) 18 90 のみを用いた他は実施例1と同様にしてリチウム電池を作

(株)
である具羽化学社製炭素繊維成形品(商品名:
クレカペーパー E-704、厚さ0.03cm、直径2.6cm、重量189)の片削より吸引しながら均一になるように流し込んだのち誤圧乾燥して得られた複合体および正衡集電体5は負極集合体2と同じステンレス製釋板であるコイン型リチウム電池を得た。

このようにして作製したリチウム電池の初期 関路電圧は 5 . 0 8 Vであつた。 4 . 7 K Ωの 定負荷放電を行つたところ、エネルギー密度と 放電圧との関係は第 2 図の曲線(a)のようになつ た。このとき放電電圧が 2 . 0 V に低下するま での平均開路電圧は 2 . 5 9 V、正極(炭果系 物質であるケツチェンブラツクと導電性多孔体 である炭素線維との和一以下同様) 1 ぬあたり の放電容量は 4 0 3 . 3 Ah/IIg、エネルギー密 度は 1 0 4 4 . 5 wh/IIgであつた。

第2 図の曲線 (b) は市販のふつ化黒鉛ーリチウム電池の、そして曲線 (c) は市販の二酸 化マンガンーリチウム電池のエネルギー密度と放電電圧

-16- .

製した。 とのリチウム電池の初期開路電圧は 2.62 V、4.7 K Ωの定負荷放電時における放電電圧が 2.0 Vに低下するまでの平均開路電圧は 2.15 V、正確 1 Ky あたりの放電容量は 3.0 Ah/Ky、エネルギー密度は 6.5 wh/Ky であつた。

実施例 . 2

正極4を電気化学機製アセチレンブラック(
平均粒子径420Å)10mと炭素繊維成形品
(商品名:クレカペーパー B-704)18

Pとからつくつた複合体とした他は実施例1と
同様にしてリチウム電池を作製した。このリチウム電池の初期開路電圧は2.89V、4.7

K公の定負荷放電時にかける放電電圧が2.0

Vに低下するまでの平均開路電圧は2.24V、
正極189あたりの放電容量は121.4Ah/Kg、
エネルギー密度は271.9wh/kgであった。

比較例 3

正極4として電気化学機製アセチレンブラツク(平均粒子径420Å)10 型のみを用いた他は実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。とのリチウム電池の初期開路選圧は2.90 V、4.7 KΩの定負荷放電時にかける放電運圧が2.0 Vに低下するまでの平均開路電圧は2.5 2 V、正極1 与あたりの放電容量は12.6 A h/kg、エネルギー密度は29.2 wh/kgであつた。

実施例 3

785%

正極 4 を 旭 カーボン 瞬製ファーネスブラック H S - 5 0 0 (平均粒子経 7 6 0 Å) 1 0 号と 炭素繊維成形品 (商品名: クレカペーパー E ー 7 0 4) 1 8 号とからつくつた複合体とした 他は実施例 1 と同様にしてリチウム電池を作製した。 とのリチウム電池の初期開路電圧は 2 . 9 2 V 、 4 . 7 K Ωの定負荷放電時における、 放電電圧が 2 . 0 V に低下するまでの平均開路電圧は 2 . 3 8 V 、正極 1 % あたりの放電密量

-19-

学類像鏡で鎖状構造を有していることを確認)のち、これを具羽化学瞬製炭素繊維成形品(商品名:クレカペーパー E-704、厚さ0.03cm、直径2.6cm、重量18平)の片面より吸引しながら均一になるように流し込み、減圧乾燥して得られた複合体とした他は実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

とのようにして作製したリチウム電池の初期 開路電圧は 5 . 0 8 V 、 4 . 7 K Ωの定負荷放 電を行つたところ、エネルギー密度と放電電圧 との関係は第 5 図の曲線(d)のようになつた。 この時、放電電圧が 2 . 0 V に低下するまでの平 均開路電圧は 2 . 6 2 V 、正核 1 kg あたりの放 電 並 5 3 4 . 3 Ah/Kg、エネルギー密度は 1 3 9 9 . 4 wh/kg であつた。

実施例 6~B

ケッチェンブラックの超音波処理時間を第1 表に示した時間とした以外は、実施例5と同様 にしてリチウム電池を作製し放電実験を行つた。 は277、9 Ah/Kg エネルギー密度は 6 6 2。 5 wh/Kg であつた。

実施例 4

正核4の導電性多孔体として東レ勝製炭果機 離成形品(商品名:トレカマット、厚さ0.0 2 cm、直径2.6 cm)16 mを使用した他は実 施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。 とのリチウム電池の初期開路電圧3.08 V、 4.7 KΩの定負荷放電時における放電電圧が 2.0 Vに低下するまでの平均開路電圧は2.58 V、正極1 なわたりの放電容量288.9 Ah/kg、エネルギー密度は745.4 wh/kgであった。

突旋例 5

- 2 O -

その結果を第1表に示す。

第 1 表

突施例	起音被 処理時	放電容量(4)	エネルギー	平均削路電圧(4)
番号	間(分)	(Ah/%)	挖座(☆) (☆☆) (wh/Kg)	(Ÿ)
6	10	375.5	969.1	2, 58
7	20	427.5	1104.4	2.58
В	120	474.3	1253, 8	2.60

★ 放電電圧が2.0 Vに低下するまでの値☆ な 正極1 Ky あたりの値

央海例 9

正征4を、比較面積1,400㎡/多の活性 炭泉粉末 18.5 9をペンゼン 8 20 に分散 させた懸滑液を東レ網製炭素機様成形品(商品 名:トレカマツト、厚さ0.02 cm、直径2. 6 cm、重量16 90)の片面より吸引しながら均 一になるように流し込んだのち被圧乾燥して形 成して得られた複合体としたほかは実施例1と 同様にしてリチウム電池を作製した。 このようにして作製したリチウム電池の初期 開路電圧は3.18Vでもつた。つづいて4. 7Kのの定負荷放電を行つたところ、エネルギー密度と放電電圧との関係は第4図の曲線(e)のようになつた。この時、放電電圧が2.00V まで低下するまでの平均開路電圧は2.61V、 正板1kgをたりの放電容量249.1Ah/kg、 エネルギー密度650.6wh/kg であつた。

比較例 4

149

正極4として比較面積1,400㎡/8の活性炭素粉末 18,5 町のみを用いた他は実施例9と同様にして電池を作成した。との電池の初期開路電圧は3,00 V、4,7 KΩの定負荷放電時にかける放電電圧が2,0 Vに低下するまでの平均開路電圧は2,55 V、正極1 kg あたりの放電容量は36,5 Ah/kg、エネルギー密度は93,0 wh/kgであつた。エネルギー密度と放電電圧との関係を第4 図の曲線(f)で示す。

-23-

4. 図面の簡単な説明

第1 図は本発明の電池の一例の原理的構造を 示すための断面図であり、第2~4 図は電池特 性を示すグラフである。

第1図において

1 … 負極括物質 2 … 負極祭電体 3 … セパレータ 4 …正極 5 …正極祭覧体 6.6'……リード級

特許出顧人 三菱瓦斯化学株式会社 代表者 長 野 和 吉

作轴 人 小 烟 卤 文

比較例 5

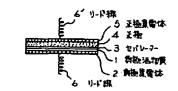
正被4として東レ舗製炭素機能成形品(商品名:トレカマツト、厚さ0.02cm、重量16
平)のみを用いた他は実施例1と同 にしてり
チウム電池を作製した。このリチウム電池の初
期間路電圧は2.82V、4.7Kのの定負荷
放電時にかける放電電圧が2.0Vに低下する
までの平均開路電圧は2.41V、正極1 以あ
たりの放電容量は1.2Ah/以、エネルギー密
度は2.9wh/以 であつた。

(発明の効果)

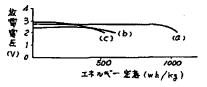
本発明能心は、皮素系物質を導電性多孔体に 附着組持させた複合体を正極とすることによつ て、正振単位重量あたりのエネルギー密度が非 常に高く、放電電圧が高く、また長期にわたつ て高い放電電圧を維持しうるというすぐれた電 心等性を有し、かつ公害上および資源回収の問題はなく、しかも安価である。

-24-

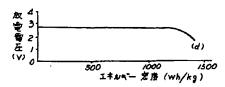
海/図



第2 図



勒3 図



第4 図

